

**LASER BEAM DIRECT PLOTTING TYPE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE MATERIAL**

**Patent number:** JP11119421  
**Publication date:** 1999-04-30  
**Inventor:** KITATANI KATSUSHI; AOSHIMA KEITARO  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** *B41N1/14; C07D209/14; C07D209/60; G03F7/004; G03F7/038; C09B23/00; B41N1/12; C07D209/00; G03F7/004; G03F7/038; C09B23/00; (IPC1-7): C07D209/14; C07D209/60; G03F7/004; B41N1/14; C09B23/00; G03F7/038*  
**- european:**  
**Application number:** JP19970275711 19971008  
**Priority number(s):** JP19970275711 19971008

**Report a data error here**

**Abstract of JP11119421**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a laser beam direct plotting type lithographic printing plate material capable of a direct plate making from digital data, having high sensitivity and excellent in suitability to printing, by recording with IR laser. **SOLUTION:** The lithographic printing plate material contains a cyanine dye represented by the formula as an IR absorber. In the formula, each of R<1> - R<6> is an alkyl, each of Z<1> and Z<2> is a nonmetallic atomic group required to form a benzo or naphtho condensed ring together with C=C, Z<3> is a nonmetallic atomic group required to form a 5- or 6-membered ring together with CH-C= CH, Y is H or a monovalent substituent, X is an n-valent anion and (n) is an integer of 2-4.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-119421

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/004

5 0 5

C 0 3 F 7/004

5 0 5

B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 1/14

C 0 9 B 23/00

C 0 9 B 23/00

L

G 0 3 F 7/038

6 0 1

G 0 3 F 7/038

6 0 1

// C 0 7 D 209/14

C 0 7 D 209/14

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-275711

(22) 出願日

平成9年(1997)10月8日

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 北谷 克司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青島 桂太郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

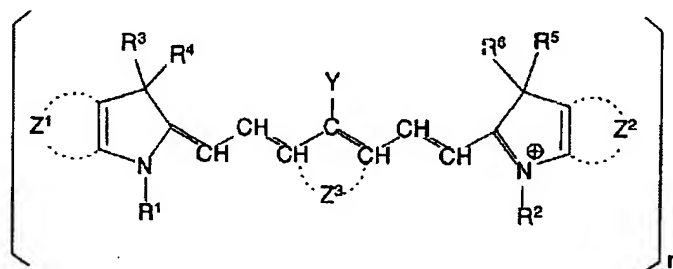
(54) 【発明の名称】 レーザ直描型平版印刷版材料

(57) 【要約】

【課題】 赤外線レーザを用いて記録することにより、デジタルデータから直接製版可能であり、高感度を示し、印刷適性に優れたレーザ直描型平版印刷版材料を提供すること。

【解決手段】 赤外線吸収剤として、下記一般式で表されるシアニン染料を含むことを特徴とするレーザ直描型平版印刷版材料である。

【化1】

 $X^{-n}$ 

上記一般式中、 $R^1 \sim R^6$  はアルキル基を表し、 $Z^1$  および  $Z^2$  は、 $C=C$  とともにベンゾ縮合環もしくはナフト縮合環を形成するのに必要な非金属性の原子団を表し、 $Z^3$  は、 $CH-C=CH$  とともに5～6員環を形成

するのに必要な非金属性の原子団を表し、 $Y$  は水素原子もしくは1価の置換基を表し、 $X$  は  $n$  価のアニオンを表し、 $n$  は2～4の整数を表す。

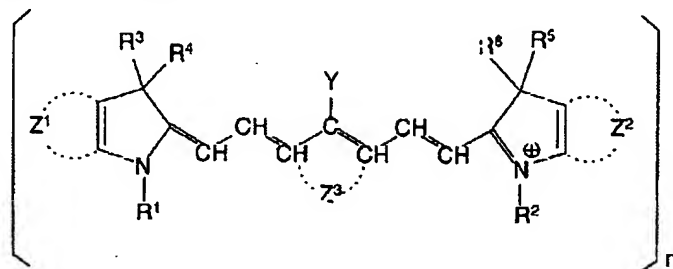
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤外線吸収剤として、下記一般式(1)で表されるシアニン染料を含むことを特徴とするレーザ

直描型平版印刷版材料。

一般式(1)

【化1】



$X^{-n}$

上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^6$  はアルキル基を表し、 $Z^1$  および  $Z^2$  は、 $C=C$  とともにベンゾ縮合環もしくはナフト縮合環を形成するのに必要な非金属性の原子団を表し、 $Z^3$  は、 $CH-C=CH$  とともに5~6員環を形成するのに必要な非金属性の原子団を表し、 $Y$  は水素原子もしくは1価の置換基を表し、 $X^{-n}$  は  $n$  価のアニオンを表し、 $n$  は2~4の整数を表す。

【請求項2】 アルカリ可溶性バインダー、酸発生剤、酸架橋性化合物を更に含むことを特徴とする請求項1に記載のレーザ直描型平版印刷版材料。

【請求項3】 アルカリ可溶性バインダー、熱分解性でありかつ分解しない状態では前記アルカリ可溶性バインダーの溶解性を実質的に低下させる物質を更に含むことを特徴とする請求項1に記載のレーザ直描型平版印刷版材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平版印刷用版材として使用できる画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から赤外線レーザを用い直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、①電子写真法によるもの、②青色または緑色を発光するレーザを用い露光する光重合系によるもの、③銀塩を感光性樹脂上に積層したもの、④銀塩拡散転写法によるもの等が提案されている。しかしながら、①の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等画像形成のプロセスが煩雑であり、装置が複雑で大きかりなものになる。②の光重合系によるものでは、青色や緑色の光に対して高感度な版材であるため、明室での取扱いが難しくなる。③、④の方法では銀塩を使用するため現像等の処理が煩雑になる、さらに当然ながら処理廃液中に銀が含まれる欠点がある。

【0003】 一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、高出力かつ小

型のものが容易に入手できる様になっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザは非常に有用であり、830nm付近に発光する半導体レーザ、及び、1064nmに発光するYAGレーザを用いた、レーザ製版機が上市されている。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が760nm以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザでは画像記録できない。このため、赤外線レーザで記録可能な材料が望まれている。

【0004】 このような赤外線レーザにて記録可能な記録材料としては、特開昭56-69193号に開示されている、レゾール型フェノール樹脂、カーボンブラックを含む感熱記録材料、特開平7-20629号に記載されている、オニウム塩、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、及び赤外線吸収剤より成る記録材料がある。また、特開平7-271029号には、ハロアルキル置換されたs-トリアジン、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、及び赤外線吸収剤より成る記録材料が記載されている。これらの感光材料は、感度、および印刷適性の点で必ずしも十分なのではなく、更なる改良が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能であり、高感度を示し、印刷適性に優れたレーザ直描型平版印刷版材料を提供することである。

【0006】

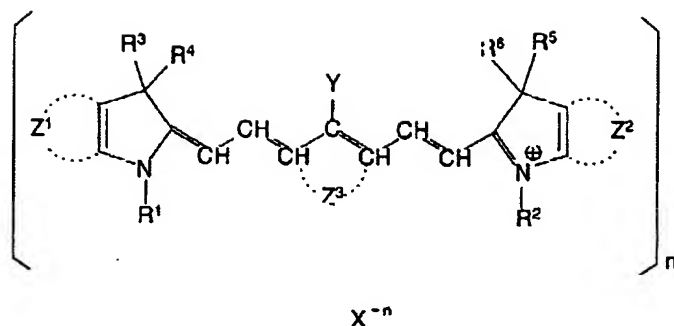
【課題を解決するための手段】 上記目的は、鋭意研究の結果、下記一般式(1)で表されるシアニン染料を赤外線吸収染料として用いる事により達成された。即ち本発明は、

(i) 赤外線吸収剤として、下記一般式(1)で表されるシアニン染料を含むことを特徴とするレーザ直描型平版印刷版材料である。

一般式(1)

【0007】

【化2】



【0008】上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^6$  はアルキル基を表し、 $Z^1$  および  $Z^2$  は、 $C=C$  とともにベンゾ縮合環もしくはナフト縮合環を形成するのに必要な非金属性の原子団を表し、 $Z^3$  は、 $CH-C=CH$  とともに5～6員環を形成するのに必要な非金属性の原子団を表し、 $Y$  は水素原子もしくは1価の置換基を表し、 $X$  は  $n$  価のアニオンを表し、 $n$  は2～4の整数を表す。

【0009】(ii) アルカリ可溶性バインダー、酸発生剤、酸架橋性化合物を更に含むことを特徴とする(i)に記載のレーザ直描型平版印刷版材料である。

(iii) アルカリ可溶性バインダー、熱分解性でありかつ分解しない状態では前記アルカリ可溶性バインダーの溶解性を実質的に低下させる物質を更に含むことを特徴とする(i)に記載のレーザ直描型平版印刷版材料である。

【0010】上記シアニン染料は、長波長(800～1200nm程度)に吸収領域を有するため、これを赤外

線吸収剤として用いることにより得られる平版印刷版材料は、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能となる。また、上記化合物は複数(2～4個)のカチオン部分が対アニオンを介して近接しているため、光熱変換が効率よく行われ、該化合物を赤外線吸収剤として用いることにより得られる平版印刷版材料は、高感度となり、印刷適性に優れたものになる。

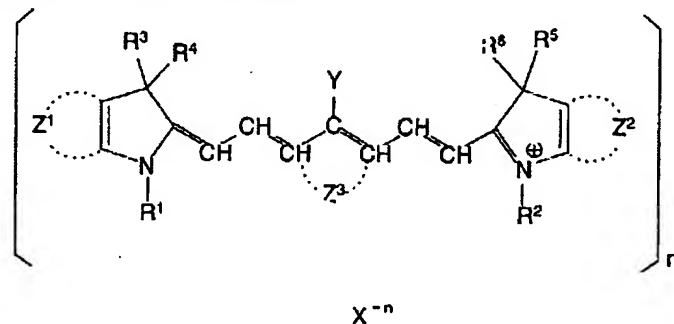
【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明で用いられる下記一般式(1)で表されるシアニン染料について説明する。

一般式(1)

【0012】

【化3】



【0013】上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^6$  はアルキル基を表し、該アルキル基は置換基を有していてもよい。 $Z^1$  および  $Z^2$  は、 $C=C$  とともにベンゾ縮合環もしくはナフト縮合環を形成するのに必要な非金属性の原子団を表し、これらの縮合環上には、置換基が存在してもよい。 $Z^3$  は、 $CH-C=CH$  とともに5～6員環を形成するのに必要な非金属性の原子団を表し、 $Y$  は水素原子もしくは1価の置換基を表し、 $X^{-n}$  は  $n$  価のアニオンを表し、 $n$  は2～4の整数を表す。

【0014】より詳しくは、 $R^1 \sim R^6$  で表されるアルキル基は、好ましくは炭素数1～5の低級アルキル基(例えば、メチル基、 $n$ -ブチル基、イソプロピル基、 $n$ -ペンチル基等)を表し、これらは置換基(例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、水酸基等)を有していてもよい。また、 $Z^1$  または  $Z^2$  が  $C=$

$C$  とともに形成するベンゾ縮合環もしくはナフト縮合環上に存在してもよい置換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子(例えば、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 等)、シアノ基、置換アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチル-4-スルホブチルアミノ基、ジ(3-スルホプロピル)アミノ基等)、炭素数1～5の置換もしくは未置換のアルキル基が挙げられる。

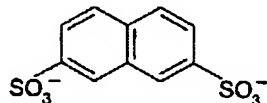
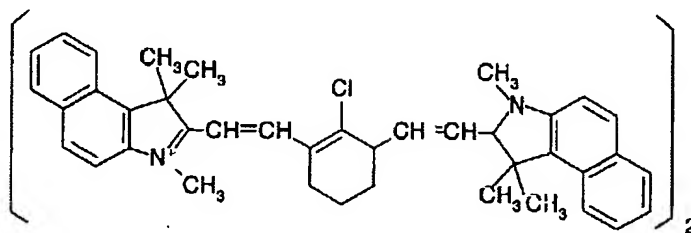
【0015】 $Z^3$  が  $CH-C=CH$  とともに形成する5～6員環としては、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、4,4-ジメチルシクロヘキセン環等を挙げることができる。 $Y$  で表される1価の置換基としては、低級アルキル基(例えば、メチル基等)、置換もしくは未置換のフェニル基、アラルキル基(例えば、ベンジル基等)、低級アルコキシ基(例えば、メトキシ基等)、ジ

置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルホリノ基、イミダゾリノ基、エトキシカルボニルピペラジノ基等）、アルキルカルボニルオキシ基（例えば、アセトキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基等）、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br等）を挙げることができる。X<sup>-n</sup>はn価のアニオンを表すが、好ましくは下記一般式（2）の化合物を挙げることができる。

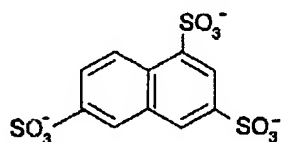
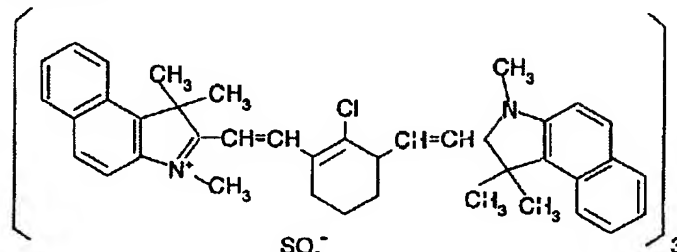
【0016】一般式（2）  $\text{Ar}(\text{SO}_3^-)_n$

上記一般式（2）中、Arは芳香族残基を表し、好ましくは、ベンゼン残基、ナフタレン残基、アントラセン残基等を表す。これらは環上に置換基をもっているもよく、かかる置換基のとしては、低級アルキル基（例えば、メチル基等）、置換もしくは未置換のフェニル基、

（化合物1）



（化合物2）



【0019】

アラルキル基（例えば、ベンジル基等）、低級アルコキシ基（例えば、メトキシ基等）、ジ置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルホリノ基、イミダゾリノ基、エトキシカルボニルピペラジノ基等）、アルキルカルボニルオキシ基（例えば、アセトキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基等）、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br等）を挙げることができる。

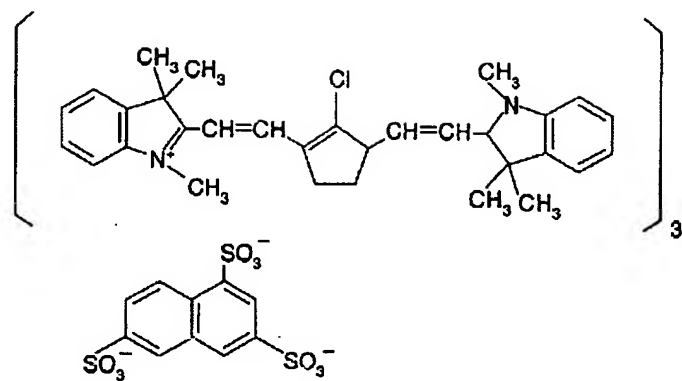
【0017】本発明において、好適に用いられる上記一般式（1）で表されるシアニン染料の具体例を以下に示す。なお、本発明は、以下の具体例に限定されるものではない。

【0018】

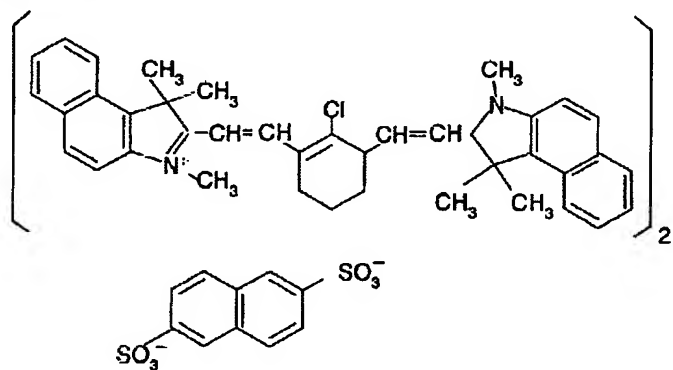
【化4】

【化5】

(化合物3)



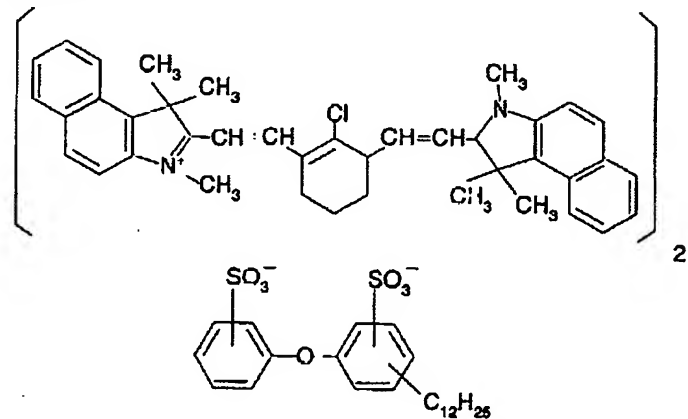
(化合物4)



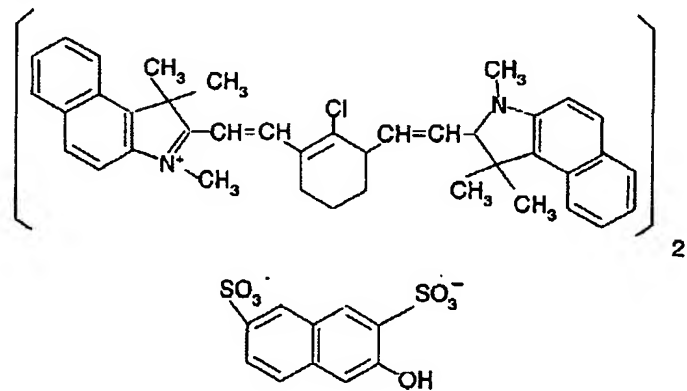
【0020】

【化6】

(化合物5)



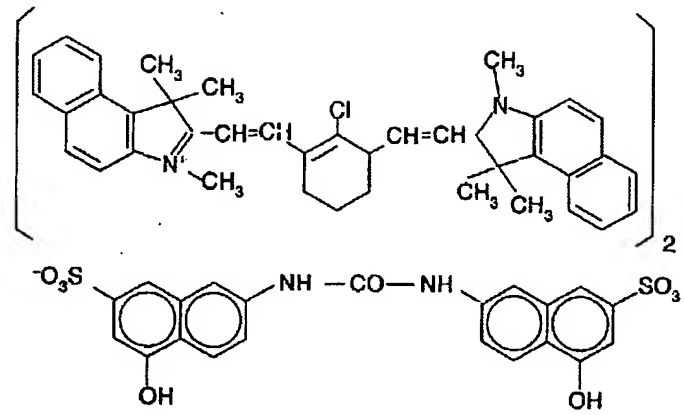
(化合物6)



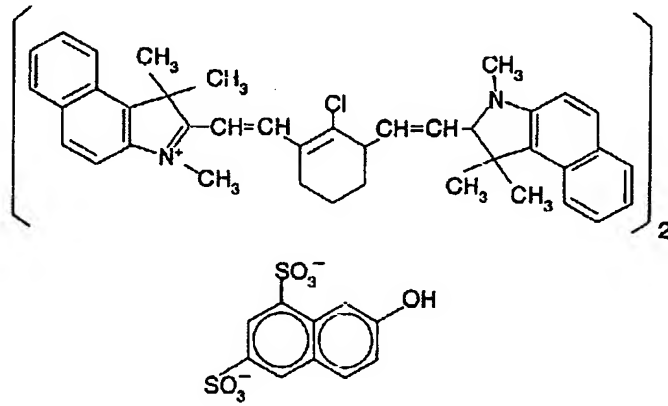
【0021】

【化7】

(化合物7)



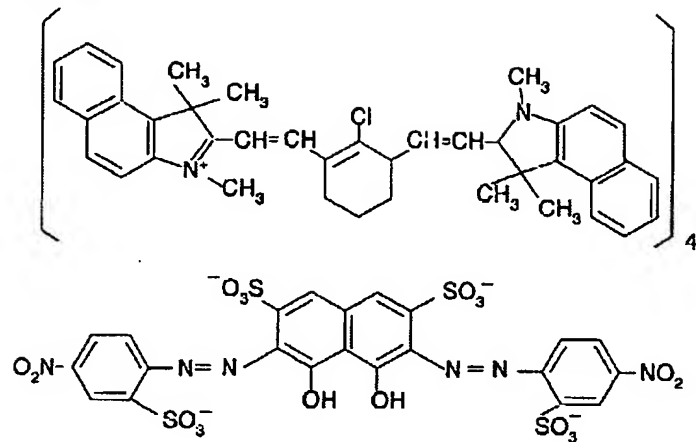
(化合物8)



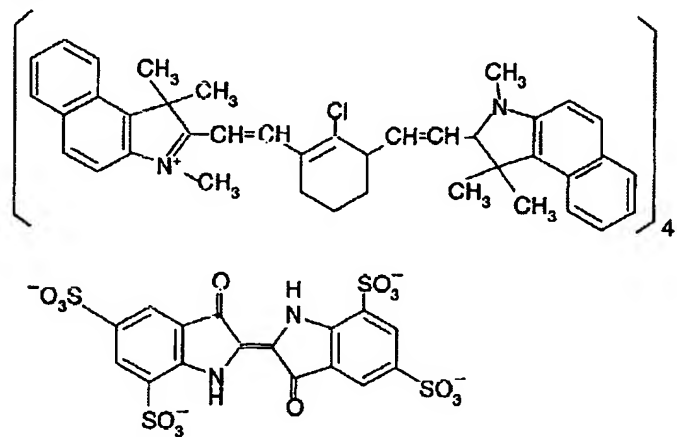
【0022】

【化8】

(化合物9)



(化合物10)

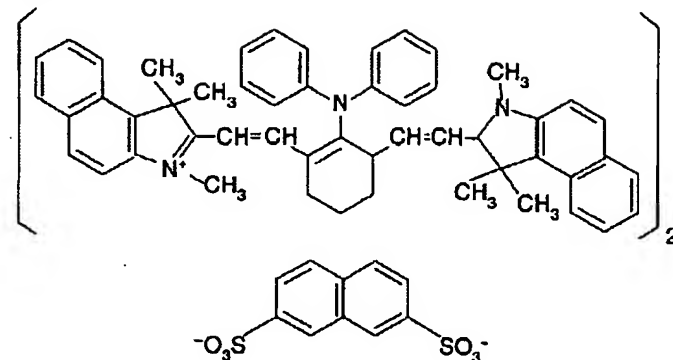


【0023】

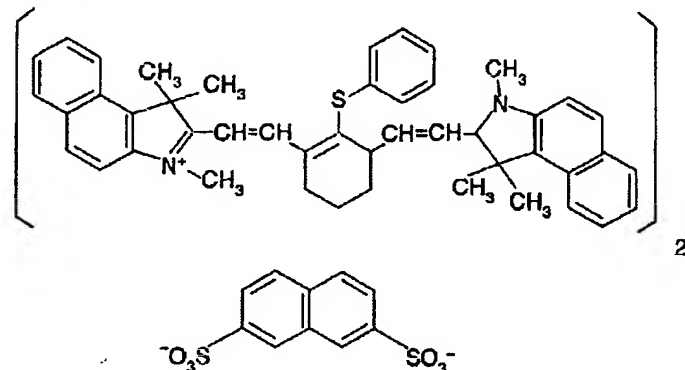
【化9】



(化合物11)



(化合物12)



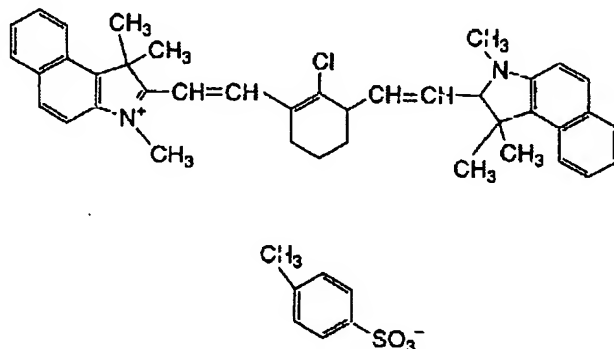
【0024】本発明において用いられる上記一般式(1)で表されるシアニン染料の具体的な製造方法を以下に示す。

〔(化合物1)の合成〕(化合物1)の対アニオンがp-トルエンスルホン酸に差し替わった下記(化合物1')  
1.0g(1.33mmol)をメタノール100mlに溶解し、ナフタレン-2,7-ジスルホン酸ナトリウム2.21g(6.65mmol)を水10mlへ溶解  
(化合物1')

した水溶液を添加する。1時間室温で攪拌したのち、水100mlを加え、さらに40分間攪拌する。生じた結晶を濾取し、水洗し、そして乾燥させて、(化合物1)が0.86g得られた(収率91%、融点229~232℃)。

【0025】

【化10】



【0026】本発明に用いられるシアニン染料は、レーザー直描型平版印刷版材料に有効に用いられるが、次に例示する系で特に有用に用いられる。

① アルカリ可溶性バインダー、酸発生剤、酸架橋性化合物を含むネガ型のレーザー直描型平版印刷版材料、

② アルカリ可溶性バインダー、熱分解性でありかつ分解しない状態では該アルカリ可溶性バインダーの溶解性を実質的に低下させる物質を更に含むポジ型のレーザー直描型平版印刷版材料、

③ レーザ露光後現像処理を施すことなく印刷機に取り付

け、そのまま印刷できる、いわゆる無処理型の印刷版、  
④ 本感材上にシリコーンゴム層を設けたレーザ直描型水  
無し平版印刷版材料、

⑤ 必ずしも熱分解性の化合物は含まないが、レーザによ  
る加熱により、露光部が現像液に可溶化する、ポジ型の  
レーザ直描型平版印刷版材料。

【0027】次に上記各例に使用する材料を詳しく説明  
する。④の例に使用する材料としては、アルカリ可溶性  
バインダー、酸発生剤、酸架橋性化合物である。

【0028】「アルカリ可溶性バインダー」本発明で使  
用されるアルカリ可溶性バインダーとしては、ノボラッ  
ク樹脂、ポリヒドロキシスチレン、アクリル樹脂等を挙  
げることができる。本発明で使用するノボラック樹脂  
は、フェノール類とアルデヒド類を、酸性条件下で縮合  
させて得られる樹脂である。好ましいノボラック樹脂と  
しては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドから得  
られるノボラック樹脂、*m*-クレゾールとホルムアルデ  
ヒドから得られるノボラック樹脂、*p*-クレゾールとホ  
ルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*o*-クレ  
ゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹  
脂、*o*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られる  
ノボラック樹脂、*m*-*p*-混合クレゾールとホルムアル  
デヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール/  
クレゾール (*o*-、*m*-、*p*-又は *m*-*p*-、*m*-/  
*o*-、*o*-/*p*-混合のいずれでもよい)の混合物とホ  
ルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂等が挙げら  
れる。これらのノボラック樹脂は、重量平均分子量が8  
00~200,000で、数平均分子量が400~6  
0,000のものが好ましい。

【0029】本発明において使用されるノボラック樹脂  
以外のアルカリ可溶性バインダーとしては、例えばポリ  
ヒドロキシスチレン類、ヒドロキシスチレン-*N*-置換  
マレイミド共重合体、ヒドロキシスチレン-無水マレイ  
ン酸共重合体、アルカリ可溶性基を有するアクリル系ポ  
リマー、アルカリ可溶性基を有するウレタン型ポリマー  
等が挙げられる。ここでアルカリ可溶性基としてはカル  
ボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、ホス  
ホン酸基、イミド基等が挙げられる。

【0030】また、ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン、ポ  
リ-*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン  
-*N*-置換マレイミド共重合体、*p*-ヒドロキシスチレン  
-無水マレイン酸共重合体等のヒドロキシスチレン系  
ポリマーを用いる場合には重量平均分子量が2,000  
~500,000、さらに、4,000~300,000のものが好ましい。

【0031】アルカリ可溶性基を有するアクリル系ポリ  
マーの例としては、メタクリル酸-ベンジルメタクリレ  
ート共重合体、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリルア  
ミド)、ポリ(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシエ  
チルアクリレート)、ポリ(2,4-ジヒドロキシフェ

ニルカルボニルオキシエチルアクリレート)や、特願平  
8-211731明細書に記載のポリマー等が挙げられる。  
これらのアクリル系ポリマーは重量平均分子量が  
2,000~500,000、好ましくは4,000~  
300,000のものが好ましい。

【0032】アルカリ可溶性基を有するウレタン型ポリ  
マーの例としては、ジフェニルメタンジイソシアネート  
とヘキサメチレンジイソシアネート、テトラエチレング  
リコール、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン  
酸を反応させて得られる樹脂等が挙げられる。これら  
のアルカリ可溶性ポリマーのうち、ヒドロキシスチレン  
系ポリマーおよびアルカリ可溶性基を有するアクリル系  
共重合体は現像性の点で好ましい。

【0033】本発明において、これらのアルカリ可溶性  
バインダーは全平版印刷版材料固形分中、10~90重  
量%、好ましくは20~85重量%、特に好ましくは3  
0~80重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性  
の高分子化合物の添加量が10重量%未満であると記録  
層の耐久性が悪化し、また、90重量%を越えると感  
度、耐久性の両面で好ましくない。また、これらのアル  
カリ可溶性バインダーは、1種類のみで使用しても良い  
し、あるいは2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0034】「酸発生剤」本発明に使用される酸発生剤  
は熱若しくは光により酸を発生する化合物であり、一般  
的には、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の  
光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジ  
スト等に使用されている公知の光により酸を発生する化  
合物及びそれらの混合物等を挙げることができ、これら  
を適宜選択して使用することができる。

【0035】例えば、S.I.Schlesinger, Photogr. Sci.  
Eng., 18,387(1974)、T.S.Bal et al., Polymer, 21,4  
23(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,06  
9,055号、同4,069,056号、特開平3-140,140号等に記  
載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al., Macromolecu  
les, 17,2468(1984)、C.S.Wen et al., Teh, Proc. Con  
f. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct(1988)、米国  
特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホ  
ニウム塩、J.V.Crivello et al., Macromolecules, 10  
(6),1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1  
988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049  
号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-29  
6,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et  
al., PolymerJ. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al.,  
J.Org. Chem., 43,3055(1978)、W.R.Watt et al., J.Po  
lymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.  
V.Crivello et al., Polymer Bull., 14,279(1985)、J.  
V.Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141(198  
1)、J.V.Crivello et al., J.Polymer Sci., Polymer C  
hem. Ed., 17,2877(1979)、欧州特許第370,693号、米

国特許第3,902,114号、欧州特許第233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17,1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al., *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478, Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、

【0036】米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al., *J.Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al., *Inorg. Chem.*, 19,3007(1980)、D.Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al., *J.Polymer Sci.*, 25,753(1987)、E.Reichman et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23,1(1985)、Q.Q.Zhu et al., *J.Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al., *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al., *J.Chem. Soc.*, 3571(1965)、P.M.Collins et al., *J.Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M.Rudinstein et al., *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 110,7170(1988)、S.C.Busman et al., *J. Imaging Technol.*, 11(4), (1985)、H.M.Houlihan et al., *Macromolecules*, 21,2001(1988)、P.M.Collins et al., *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S.Hayase et al., *Macromolecules*, 18,1799(1985)、E.Reichmanis et al., *J.Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F.M.Houlihan et al., *Macromolecules*, 21,2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、TUNOOKA et al., *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner et al., *J.Rad. Curing*, 13(4)、W.J.Mijs et al., *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachi et al., *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第4,618,554号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジ

スルホン化合物を挙げることができる。

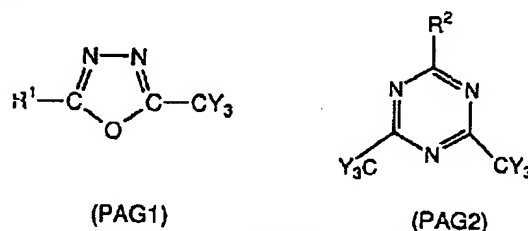
【0037】また、酸発生剤をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、M.E.Woodhouse et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al., *J.Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 9,625(1988)、Y.Yamada et al., *Makromol. Chem.* 152, 153,163(1972)、J.V.Crivello et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17,3845(1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-14603号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。さらに、V.N.R.Pillai, *Synthesis*, (1),1(1980)、A.Abad et al., *Tetrahedron Lett.*, (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al., *J.Chem. Soc., (C)*, 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0038】上記熱若しくは光により酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものを以下に示す。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0039】

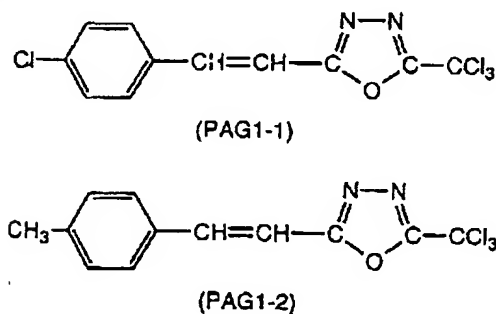
【化11】



【0040】式中、R<sup>1</sup>は置換若しくは無置換のアリール基又はアルケニル基、R<sup>2</sup>は置換若しくは置換のアリール基、アルケニル基又はアルキル基、又は-CY<sub>3</sub>を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

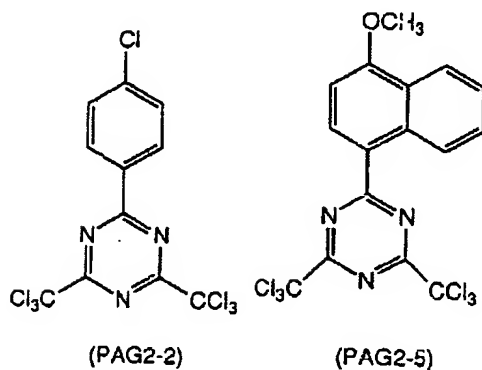
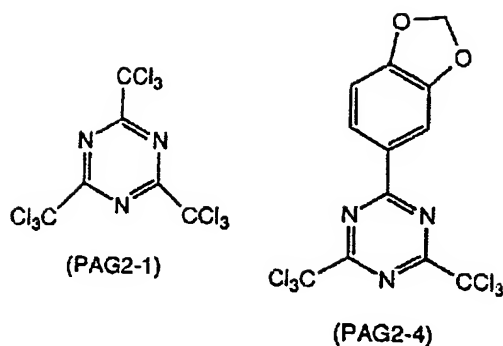
【0041】

【化12】



【0042】

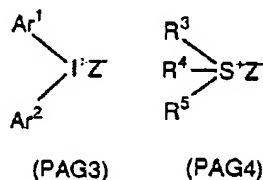
【化13】



【0043】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0044】

【化14】



【0045】式中、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は各々独立に置換又は無置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基又はアリール基を示す。好ましくは炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

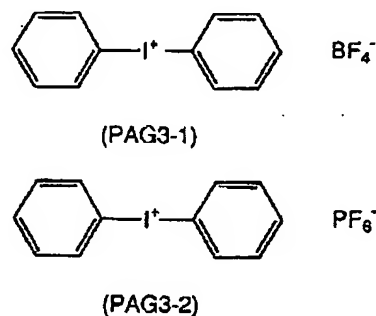
【0046】 $Z^-$  は対アニオンを示し、例えば、 $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SiF_6^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$  等のパーフルオロ

アルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。また、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  のうちの2つ並びに  $Ar^1$  及び  $Ar^2$  はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0047】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

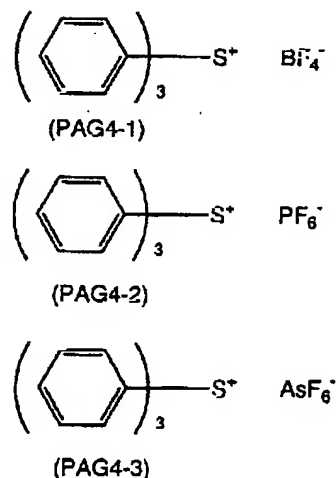
【0048】

【化15】



【0049】

【化16】

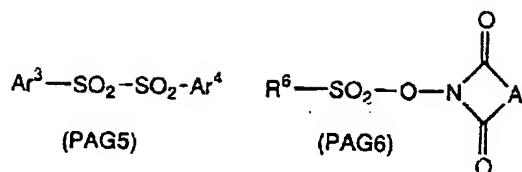


【0050】一般式 (PAG3) 又は (PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、J.W.Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91,145(1969)、A.L.Maycock et al., J. Org. Chem., 35,2532, (1970)、E.Goethas et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73,546, (1964)、H.M.Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51,3587(1929)、J.V.Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18,2677(1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0051】

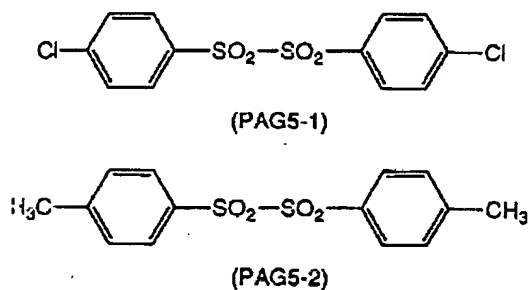
【化17】



【0052】式中、 $\text{Ar}^3$  及び  $\text{Ar}^4$  は各々独立に置換又は無置換のアリール基を示す。 $\text{R}^6$  は置換若しくは無置換のアルキル基又はアリール基を示す。Aは置換若しくは無置換のアルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

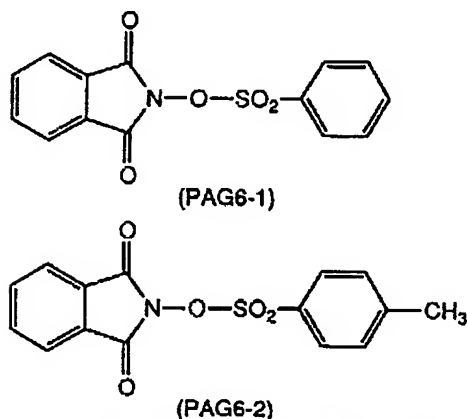
【0053】

【化18】



【0054】

【化19】



【0055】これら酸発生剤の添加量は、平版印刷版材料の全固形分を基準として通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、さらに好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。

「酸架橋性化合物」本発明に使用される酸架橋性化合物とは、酸の存在下で架橋する化合物を指し、例えば、ヒ

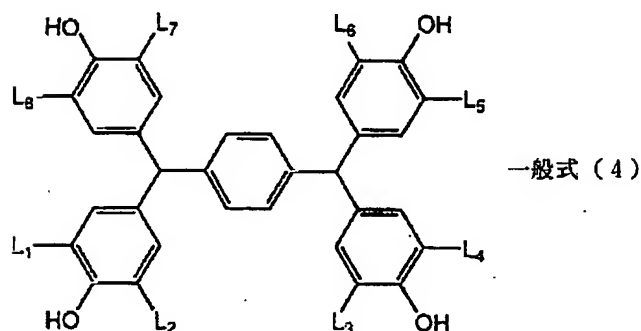
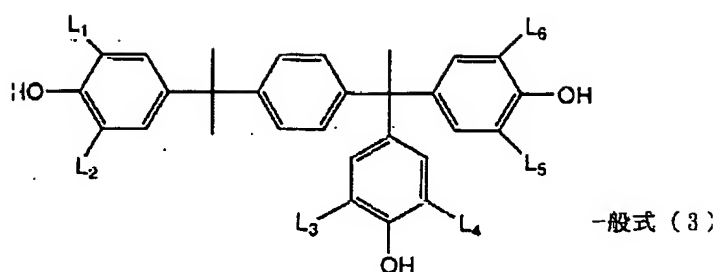
ドロキシメチル基、アセトキシメチル基、若しくはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物及び複素環化合物が挙げられるが、その中でも好ましい例として、フェノール類とアルデヒド類を塩基性条件下で縮合させた化合物が挙げられる。前記の化合物のうち好ましいものとしては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドを前記のように塩基性条件下で縮合させた化合物、同様に、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られる化合物、ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られる化合物、4,4'-ビスフェノールとホルムアルデヒドから得られる化合物、その他、GB第2,082,339号にレゾール樹脂として開示された化合物等が挙げられる。これらの酸架橋性化合物は、重量平均分子量が500~100,000で数平均分子量が200~50,000のものが好ましい。

【0056】他の好ましい例としては、EP-A第0,212,482号に開示されているアルコキシメチル又はオキシラニルメチル基で置換された芳香族化合物、EP-A第0,133,216号、DE-A第3,634,671号、DE第3,711,264号に開示された単量体及びオリゴマーメラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号に開示されたアルコキシ置換化合物等がある。さらに他の好ましい例は、例え、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル、N-アルコキシメチル又はN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体である。このなかでは、N-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。また、低分子量又はオリゴマーシラノールは、ケイ素含有架橋剤として使用できる。これらの例は、ジメチル-及びジフェニル-シランジオール、並びに既に予備縮合され且つこれらの単位を含有するオリゴマーであり、例えば、EP-A第0,377,155号に開示されたものを使用できる。

【0057】アルコキシメチル基でポリ置換された芳香族化合物及び複素環化合物のなかでは、ヒドロキシル基に隣接する位置にアルコキシメチル基を有し、且つそのアルコキシメチル基のアルコキシ基が炭素数18以下の化合物を好ましい例として挙げることができ、特に好ましい例として、下記一般式(3)~(6)の化合物を挙げる事ができる。

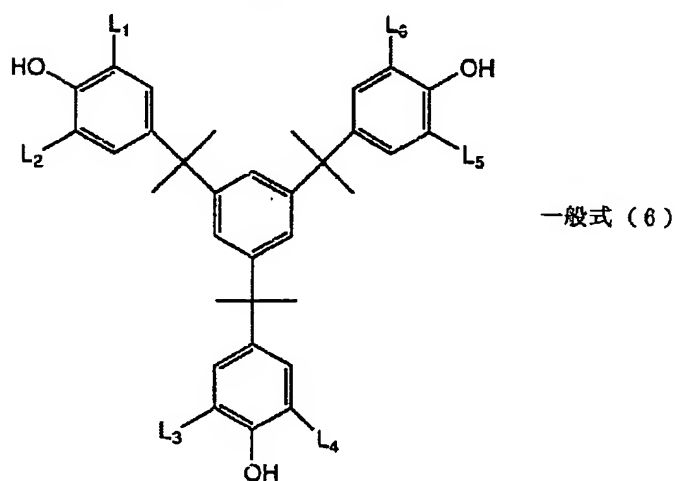
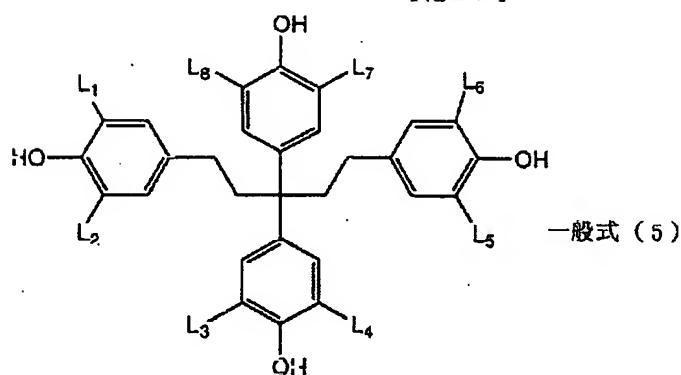
【0058】

【化20】



【0059】

【化21】



【0060】式中 $L_1 \sim L_8$ は同じであっても異なってもよく、メトキシメチル、エトキシメチル等のように炭素数18以下のアルコキシ基で置換された、アルコキシメチル基を示す。これらは架橋効率がよく、耐刷性を向上させることができる点で好ましい。上記の熱により架橋する化合物は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。本発明に使

用される酸架橋性化合物は、平版印刷版材料の全固形分中、5～80重量%、好ましくは10～75重量%、特に好ましくは20～70重量%の添加量で用いられる。酸架橋性化合物の添加量が5重量%未満であると得られる平版印刷版材料の感光層の耐久性が悪化し、また、80重量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。

【0061】<sup>2</sup>の例に使用する材料としては、アルカリ可溶性バインダーと、熱分解性でありかつ分解しない状態では該アルカリ可溶性バインダーの溶解性を実質的に低下させる物質である。アルカリ可溶性バインダーとしては上記<sup>2</sup>の例において説明した化合物がそのまま用いられる。

【0062】「熱分解性でありかつ分解しない状態ではアルカリ可溶性バインダーの溶解性を実質的に低下させる物質」本発明で使用される熱分解性でありかつ分解しない状態ではアルカリ可溶性バインダーの溶解性を実質的に低下させる物質としては、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、アルカリ可溶性バインダーの溶解性を低下させることに優れており、好適に用いられる。

【0063】オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば、S.I.Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18,387(1974)、T.S.Bal et al., *Polymer*, 21,423(1980)、特開平5-158230号公報等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al., *Macromolecules*, 17,2468(1984)、C.S.Wen et al., *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478, Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6),1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al., *Polymer J.* 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al., *J.Org. Chem.*, 43,3055(1978)、W.R.Watt et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al., *Polymer Bull.*, 14,279(1985)、J.V.Crivello et al., *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17,2877(1979)、欧州特許第370,693号、米国特許第3,902,114号、欧州特許第233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6),1307(1977)、J.V.Crivello et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17,1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al., *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478, Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。本発明においては、これらのうち特にジアゾニ

ウム塩が好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては、特開平5-158230号公報に記載のものが挙げられる。

【0064】好適なキノンジアジド化合物類としては、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる $\alpha$ -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の $\alpha$ -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、 $\alpha$ -キノンジアジドは熱分解によりアルカリ可溶性バインダーの溶解抑制能を失うことと、 $\alpha$ -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により、感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる $\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライター-センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) 第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた $\alpha$ -キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノーン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノーン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号等に記載されているベンゾキノーン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノーン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0065】さらにナフトキノーン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノーン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な $\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許関連の文献に報告があり知られている。例えば、特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号等の各文献(明細書)中に記載されているものを挙げることができる。本発明で使用される $\alpha$ -キノンジアジド化合物の添加量は、好ましくは平版印刷版材料の全固形分に対して1～50重量%、さらに好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%の範囲である。これらの

化合物は単独で使うことができるが、数種の混合物として使用してもよい。o-キノンジアジド化合物の添加量が1重量%未満であると画像の記録性が悪化し、一方、50重量%を超えると画像部の耐久性が劣化したり感度が低下したりする。

【0066】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-o-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、およびパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸の如きアルキル芳香族スルホン酸が好適である。o-キノンジアジド化合物以外の上記化合物の添加量は、好ましくは平版印刷版材料の全固形分に対して1~50重量%、さらに好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲である。

【0067】<sup>Ⓢ</sup>の例に関しては、本発明者らが特願平9-26878号、特願平9-26877号、特願平9-10755号、特願平9-36665号、特願平9-89451号、特願平9-85328号、特願平9-89816号に出願している、スルホン酸を発生する官能基を側鎖に含む高分子化合物を用いる系、WO-9635143、US-5506090、EP-652483、EP-703499、US-5552260、EP-600615に開示されている酸分解性基で保護されたカルボン酸ポリマーを用いる系が挙げられる。<sup>Ⓢ</sup>の例に関しては、特願平7-277889号に開示されている、<sup>Ⓢ</sup>に類する感材上にシリコーンゴム層を設けた湿し水不要感光性平版印刷版が挙げられる。<sup>Ⓢ</sup>の例に関しては、特公昭46-27919号に開示されている、加熱する前は不溶性もしくは僅かに可溶性であり、熱の影響下に溶媒中でより可溶性になし得る重合体化合物または組成物を混入した記録材料を用いる事が挙げられる。

【0068】〔その他の成分〕本発明の平版印刷版材料には、必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加しても良い。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使うことができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエン化学工業（株）製）、ピクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチ

ルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）など、あるいは特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。これらの染料は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。尚、添加量は、平版印刷版材料全固形分に対し、0.01~10重量%の割合である。

【0069】また、本発明に係る平版印刷版材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の平版印刷版材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0070】更に本発明に係る平版印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタアクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

【0071】これら以外にも、前述のオニウム塩やハロアルキル置換されたS-トリアジン、及びエポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには特願平7-18120号に記載のヒドロキシメチル基を持つフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物等を添加しても良い。

【0072】本発明に係る平版印刷版材料は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテ



ート、1-メトキシ-2-アロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1〜50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷用版材についていえば一般的に0.5〜5.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の皮膜特性は低下する。

【0073】本発明における平版印刷版材料中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全平版印刷版材料固形分中0.01〜1重量%さらに好ましくは0.05〜0.5重量%である。

【0074】本発明に使用される支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネートもしくは蒸着された、紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0075】本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適

用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1 mm〜0.6 mm程度、好ましくは0.15 mm〜0.4 mm、特に好ましくは0.2 mm〜0.8 mmである。

【0076】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、硝酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0077】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1〜80重量%溶液、液温は5〜70℃、電流密度5〜60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1〜100 V、電解時間10秒〜5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,158,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0078】本発明に係る平版印刷版材料は、必要に応じて支持体上に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。有機下塗層の被覆量は、2~200mg/m<sup>2</sup>が適当である。

【0079】以上のようにして、本発明に係る平版印刷版材料を用いた平版印刷用版材を作製することができる。この平版印刷用版材は、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光される。本発明においては、レーザ照射後すぐに現像処理を行っても良いが、レーザ照射工程と現像工程の間に加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理の条件は、80℃~150℃の範囲内で10秒~5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

【0080】必要に応じて加熱処理を行った後、本発明に係る平版印刷版材料はアルカリ性水溶液にて現像される。本発明に係る平版印刷版材料の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのア

ルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0081】これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素SiO<sub>2</sub>とアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>Oの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0082】更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷用版材を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤があげられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明に係る平版印刷版材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【0083】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0084】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニング処理する場合には、バーニング処理面に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭

62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に0.03~0.8g/m<sup>2</sup> (乾燥重量)が適当である。

【0085】整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ(たとえば富士写真フイルム(株)より販売されているバーニングプロセッサ:BP-1300)などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行われている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0086】本発明において湿し水不要平版印刷版を作製する場合には、露光した後、酸前駆体から発生した酸による不溶化反応を促進するための加熱が施される。この加熱工程は80~150℃の温度範囲で、5秒~20分の範囲で行われることが好ましい。

【0087】露光および必要に応じて加熱工程を経た湿し水不要感光性平版印刷版は、画像部の感光層の一部あるいは全部を溶解あるいは膨潤し得る現像液、あるいはシリコンゴム層を膨潤し得る現像液で現像される。この場合画像部の感光層およびその上のシリコンゴム層が除去される場合と、画像部のシリコンゴム層のみが除去される場合とがあり、これは現像液の強さによって制御することができる。

【0088】本発明の平版印刷版材料による平版印刷版の現像に用いる現像液としては、湿し水不要感光性印刷版の現像液として公知のものが使用できる。例えば、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタン、"アイソパーE、H、G"(エッソ化学(株)製、脂肪族炭化水素類の商品名)あるいはガソリン、灯油等)、芳香族炭化水素(トルエン、キシレン等)、あるいはハロゲン化炭化水素(トリクレン等)に下記の極性溶媒を添加したものや極性溶媒そのものが好適である。

・アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、カルビトールモノメチルエーテル、カルビ

トールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール)

・ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)

・エステル類(酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート)

・その他(トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート)

【0089】また、上記有機溶剤系現像液に水を添加したり、上記溶剤を界面活性剤を用いて水に可溶化したものや、さらにその上にアルカリ剤、例えば珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水等のような無機アルカリ剤や、テトラアルキルアンモニウムハイドライド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のような有機アルカリ剤を添加することができる。

【0090】また、場合によっては、単に水道水やアルカリ水を現像液として使用することができ、必要に応じて界面活性剤や上記のような有機溶媒を加えることもできる。また、クリスタルバイオレット、アストラゾネッド等の染料を現像液に加えて染色を同時に行うことも可能である。現像は、例えば上記のような現像液を含む現像用パッドで版面を擦ったり、現像液を版面に注いだ後に現像ブラシで擦る等、公知の方法で行うことができる。現像液の温度としては、任意の温度で現像することができるが、好ましくは10~50℃である。

【0091】このようにして得られた刷版は、その画像形成性を確認するため露出画像部を染色液で染色し、検知し得るようにできる。現像液に露出画像部の染色の為の染料を含有しない場合には、現像後に染色液で染色される。染色液を軟らかいパッドにしみ込ませ、画像部を軽く擦ることにより、画像部のみが染色され、これによりハイライト部まで現像が十分に行われていることを確認できる。染色液としては水溶性の分散染料、酸性染料および塩基性染料のうちから選ばれる1種または2種以上を水、アルコール類、ケトン類、エーテル類等の単独または2種以上の混合液に溶解または分散せしめたものが用いられる。染色性を向上させる為にカルボン酸類、アミン類、界面活性剤、染色助剤、消泡剤等を加えることも効果的である。

【0092】染色液により染色された刷版は、次いで水

洗し、その後乾燥することが望ましく、これにより版面のべたつきを抑えることができ、刷版の取り扱い性を向上させることができる。またこのように処理された刷版を積み重ねて保管する場合には、版面を保護するために合紙を挿入し挟んでおくことが好ましい。

【0093】以上のような現像処理と染色処理、またはそれに続く水洗乾燥処理は、自動処理機で行うことが好ましい。このような自動処理機の好ましいものは、特開平2-220061号公報に記載されている。

【0094】本発明をいわゆる無処理型の印刷版に用いる場合は、レーザ描画後直ちに印刷機に版を装着し印刷を行っても良いが、レーザ照射後に加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理の条件は、80～150℃の範囲内で10秒～5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させる事ができる。

【0095】

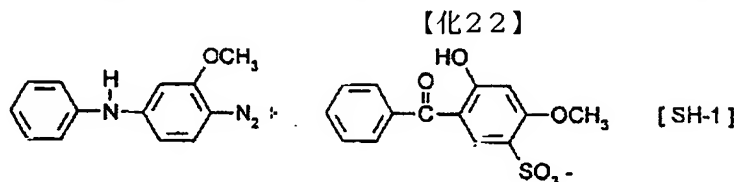
【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

厚さ0.30mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラ(感光液)

・赤外線吸収剤(化合物-1)	0.07 g
・酸発生剤(下記SH-1)	0.3 g
・2,4-ビスヒドロキシメチル-6-メチルフェノール	0.5 g
・マルカ リンカー M S-4P(丸善石油化学(株)製のポリ(p-ヒドロキシスチレン))	1.5 g
・AIZEN SPILON BLUE C-RH(保土ヶ谷化学(株)製)	0.035 g
・メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)	0.01 g
・メチルエチルケトン	12 g
・メチルアルコール	10 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8 g

【0098】



【0099】得られたネガ型平版印刷用版材を、波長830nmの赤外線を発する半導体レーザで走査露光した。露光後、パネルヒーターにて、110℃で30秒間加熱処理した後、富士写真フイルム(株)製現像液DP-4(1:8の水希釈液)にて現像した。この際得られた画像の線幅とレーザ出力、光学系でのロスおよび走査速度を基に、記録に必要なエネルギー量を算出したところ、170mJ/cm<sup>2</sup>であった。次いで富士写真フイルム(株)製ガムGU-7(1:1の水希釈液)で版面

シと400メッシュのパミストーン水懸濁液を用いてその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、更に2%HNO<sub>3</sub>により20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃、30秒乾燥した。乾燥後の被覆量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0096】(下塗り液)

・β-アラニン	0.1 g
・フェニルホスホン酸	0.05 g
・メタノール	40 g
・純水	60 g

次に、下記溶液を上記の下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の被覆重量は1.5g/m<sup>2</sup>であった。

【0097】

【化22】

を処理し、ハイデルKOR-D機で印刷した。非画像部に汚れない良好な印刷物が6万枚得られた。

【0100】比較例1

実施例1において、赤外線吸収剤として化合物-1の対アニオンがp-トルエンスルホン酸イオンに差し替わったものを用いたことを除き、実施例1と同様にしてネガ型平版印刷用版材を得た。得られた版材を用いて、実施例1と同様の操作にて印刷を行ったところ、良好な印刷物は得られたが、感度が220mJ/cm<sup>2</sup>であり、十

分なものではなかった。

#### 【0101】実施例2

(架橋剤の合成) 1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20gを水酸化カリウム水溶液(10%)100mlに溶解させた。この反応液にホルマリン(37%)60mlを室温で攪拌しながら1時間かけて滴下した。反応液を室温にてさらに6時間攪拌した後、硫酸水溶液中に投入し、晶析させた。得られたペースト状沈殿をよく水洗した後、メタノール30mlを用いて再結晶することにより、白色粉末を得た。収量20g。

【0102】得られた化合物は、NMRにより1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのヘキサメチロール化物であることがわかった。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40→90/10)によるヘキサメチロール化物の純度は92%であった。

#### (感光液)

・赤外線吸収剤(化合物-1)	0.1 g
・前記架橋剤	0.21 g
・フェノール-ホルムアルデヒドノボラック(重量平均分子量12000)	2.1 g
・ジフェニルヨードニウム-9, 10-ジメトキシアントラセンスルホネート	0.02 g
・メガファックF-176(大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)	0.06 g
・メチルエチルケトン	15 g
・2-メトキシ-1-プロパノール	12 g

【0105】得られたネガ型平版印刷版を実施例1と同様の条件で処理し、印刷したところ、非画像部に汚れない良好な印刷物が得られた。この際得られた印刷枚数は6万枚であった。次にこの印刷版を45℃、相対湿度75%で保存し、同様の処理をしたが、同様に非画像部に汚れない良好な印刷物が得られた。

#### 【0106】比較例2

実施例2において赤外線吸収剤として、日本感光色素製

#### (感光液)

・赤外線吸収剤(化合物-1)	0.10 g
・ナフトキノ-1, 2-ジアジド-スルホニルクロリドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物(米国特許第3, 635, 709号明細書中の実施例1に記載されているもの)	0.90 g
・クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂(メタ:パラ比=6:4、重量平均分子量1800)	2.00 g
・p-オクチルフェノール-ホルムアルデヒドノボラック	0.02 g
・ナフトキノ-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド	0.01 g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.05 g

【0103】このヘキサメチロール化合物20gをメタノール1000mlに加温溶解させ、濃硫酸1mlを加え12時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム2gを加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル300mlを加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、白色固体を得た。収量22g。得られた化合物は、NMRにより1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのヘキサメトキシメチル化物であることがわかった。逆相HPLC(カラム:Shimpac CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒:メタノール/水=60/40→90/10)によるヘキサメトキシメチル化物の純度は90%であった。実施例1と同様に処理し、下塗りしたアルミニウム板にp-トルエンスルホン酸のトリエチルアミン塩を添加し、pHを3.0、4.0、5.0に調節した下記感光液をそれぞれ塗布し、100℃で2分間乾燥してネガ型感光性平版印刷版A、B、Cを得た。乾燥後の重量は2.0g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0104】

NK3555を用いネガ型平版印刷版を作製した。この印刷版は製造直後は良好に処理出来るが、実施例2と同様の条件で保存すると、画像形成能が失われてしまった。

#### 【0107】実施例3

実施例1で用いた表面処理したA1板に下記感光液を塗布し、ポジ型平版印刷版を作製した。

・ 4-(p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン	0.02 g
・ 4-(p-N-(p-ヒドロキシベンゾイル)アミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン	0.02 g
・ ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレン-スルホン酸にした染料	0.03 g
・ メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)	0.06 g
・ メチルエチルケトン	20 g
・ メチルアルコール	7 g

【0108】得られたポジ型平版印刷用版材を、実施例1と同様の条件でレーザで露光した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4(1:8)、リンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。次いで富士写真フイルム(株)製ガムGU-7(1:1)で版面を処理し、ハイデルKOR-D機で印刷した。非画像部に汚れない良好な印刷物が7万枚得られた。

#### 【0109】実施例4

##### [無処理型平版印刷版の作製]

(スルホン酸発生型高分子化合物の合成)

<モノマーの合成>アセトニトリル200ml、シクロヘキシルアルコール11g及びピリジン8.8gを500mlの三口フラスコに入れ、撹拌した。水で冷却しながらビニルベンゼンスルホンクロリド20.2gを滴下した。滴下後室温にて2時間撹拌した後、1リットルの水にあげ、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーを行い精製することにより、モノマー(p-ビニルベンゼンスルホン酸のシクロヘキシルエステル)を得た。元素分析の計算値は、C:63.13%、H:6.81%であり、実測値はC:63.01%、H:6.85%であった。

##### (溶液)

・ 上記で合成したスルホン酸発生型高分子化合物	1.00 g
・ 赤外線吸収剤(化合物-1)	0.15 g
・ ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレン-スルホン酸にした染料	0.05 g
・ メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)	0.06 g
・ メチルエチルケトン	20 g
・ メチルアルコール	7 g

【0113】得られた平版印刷版用原版を、実施例1と同様の条件でレーザで露光した。露光後、110℃で1分間加熱処理した後、ハイデルKOR-D機で印刷した。この際、印刷物の非画像部に汚れが発生しているかどうかを観察した。非画像部に汚れない良好な印刷物が得られた。

【0110】<スルホン酸発生型高分子化合物の合成>200mlの三口フラスコに上記により合成したモノマー20g及びメチルエチルケトン40gを入れ、65℃窒素気流下、アゾビスジメチルバレロニトリル0.25gを加えた。5時間撹拌しながら同温度に保った後、減圧下溶媒を留去し、固体を得た。GPC(ポリスチレン標準)により重量平均分子量1.04万のポリマーで有ることが分かった。

【0111】(無処理型平版印刷版の作製)厚さ0.30mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストーン水懸濁液を用いてその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、更に2%HNO<sub>3</sub>により20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次に下記溶液を調製し、上記の処理済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で2分間乾燥して平版印刷版用原版を得た。乾燥後の重量は1.2g/m<sup>2</sup>であった。

##### 【0112】

#### 【0114】実施例5

##### [ポジ型湿し水不要感光性平版印刷版の作製]

(支持体の作製)厚さ0.24mmの1Sアルミニウム板を、80℃に保った第3リン酸ナトリウムの10%水溶液に3分間浸漬して脱脂し、ナイロンブラシで砂目立てした後、アルミン酸ナトリウムで約10分間エッチン



グして、硫酸水素ナトリウム3%水溶液でデスマット処理を行った。このアルミニウム板を20%硫酸中で電流密度2A/dm<sup>2</sup>において2分間陽極酸化を行った。

・ サンプレンIB1700D (三洋化成(株)製ポリウレタン)	10	重量部
・ p-ジアゾジフェニルアミンとパラホルムアルデヒドとの縮重合物のヘキサフルオロリン酸塩	0.1	重量部
・ ディフェンサーMCF323 (大日本インキ化学工業(株)製、界面活性剤)	0.03	重量部
・ プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	50	重量部
・ 乳酸メチル	20	重量部
・ 純水	1	重量部

【0116】その後、ネアーク社製FT261V UDNS ULTRA-PLUS FLIPTOP PLATE MAKER真空露光機を用いて、20カウント露光した。

【0117】(感光層)上記アルミニウム板に、実施例2で用いた感光液を塗布し、90℃で1分間乾燥した。

・ $\alpha$ , $\omega$ -ジビニルポリジメチルシロキサン (重合度: 約700)	9	重量部
・ $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-(SiH(CH}_3\text{)-O)}_8\text{-Si(CH}_3\text{)}_3$	0.5	重量部
・ ポリジメチルシロキサン (重合度: 約8,000)	0.5	重量部
・ オレフィン-塩化白金酸	0.08	重量部
・ 抑制剤 $(\text{CH}\equiv\text{C-Si(CH}_3\text{)}_2\text{OSi(CH}_3\text{)}_3)$	0.3	重量部
・ $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.3	重量部
・ アイソパーE (エッソ化学(株)製)	140	重量部

【0119】上記のようにして得られたシリコーンゴム層の表面に、厚さ8 $\mu$ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムをラミネートし、湿し水不要感光性平版印刷版を得た。得られた印刷版を、実施例1と同様の条件でレーザで露光した後、ラミネートされたフィルムを剥離し、オープン中で100℃、3分の条件で加熱した。加熱済みの印刷版をトリプロピレングリコールの40℃の液に1(感光液)

・ 赤外線吸収剤 (化合物-2)	0.10 g
・ クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂 (メタ: パラ比=6:4、重量平均分子量1800)	2.00 g
・ ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレン-スルホン酸にした染料	0.03 g
・ メガファックF-177 (大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)	0.06 g
・ メチルエチルケトン	20 g
・ メチルアルコール	7 g

【0121】得られた平版印刷用版材を、実施例1と同様の条件でレーザで露光した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4(1:8)、リンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。明瞭なボジ画像が得られた。次いで富士写真フイルム(株)製ガムGU-7(1:1)で版面を処理し、ハイデルKOR-D機で印刷した。非画像部に汚れのない良

【0115】上記支持体上に、下記組成の塗布液を乾燥膜厚1 $\mu$ mになるように塗布し、加熱(100℃、1分)し、乾燥してプライマー層を形成した。

乾燥後の被覆重量は2g/m<sup>2</sup>であった。

【0118】(シリコーンゴム層)上記感光層上に、下記のシリコーンゴム組成液を乾燥重量2g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、100℃、2分間乾燥した。

分間浸漬した後、水中で現像パッドにより版面を擦ったところ、露光部ではシリコーンゴムが残存し、未露光部では感光層が露出したボジ型の湿し水不要平版印刷版を得た。

【0120】実施例6、実施例3において、感光液を下記に置き換えて塗布し、ボジ型平版印刷版を作製した。

好な印刷物が得られた。

【0122】

【発明の効果】本発明では、特定の赤外線吸収材料を用いることにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能であり、高感度を示し、印刷適性に優れているレーザ直描型平版印刷版材料を提供することが出来る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 D 209/60

識別記号

F I

C 0 7 D 209/60